

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月28日

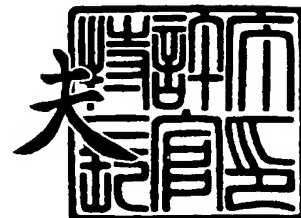
出願番号
Application Number: 特願2003-092312
[ST. 10/C]: [JP 2003-092312]

出願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

2004年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3010365

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1030034

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 井町 直希

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 吉村 精司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111383

【弁理士】

【氏名又は名称】 芝野 正雅

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極、非水電解質及びセパレータとを備える非水電解質電池において、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、

前記セパレータのシャットダウン温度が 162°C 以下であり、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が 20°C 以上である（ただし、破膜温度 $>$ シャットダウン温度）ことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 前記正極活物質が、マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの混合物、または、マンガン酸リチウムとリチウム－ニッケル複合酸化物との混合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 前記正極活物質中におけるコバルト酸リチウムまたはリチウム－ニッケル複合酸化物の割合が $10\sim 90$ 重量％であることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 前記セパレータが、架橋構造をもつことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 5】

前記非水電解質電池が、 1500mAh 以上の容量であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池に関し、特に、所定の温度以上で電流を遮断する機能を備えた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯型電子機器などの電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池などの非水電解質電池の普及が急速に進んでいる。この種非水電解質電池は、一般的に、正極活物質としてコバルト酸リチウム、電解

液の溶媒として有機溶媒を用いている。そのため、非水電解質電池は、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が急激に上昇するという異常状態が生じる可能性を有する。したがって、従来の非水電解質電池では、安全性を向上させるために、種々の手法が検討されている。

【0003】

例えば、非水電解質電池の安全性を向上させる手段として、正極と負極との間を隔てるセパレータのシャットダウン機能を利用した安全機構を有する非水電解質電池が提案されている。このシャットダウン機能では、異常状態で電池内部に熱が発生した場合に、ポリプロピレンやポリエチレンの融点を利用して、ポリプロピレンやポリエチレンからなるセパレータを熱収縮させる。この熱収縮により、セパレータに形成されたイオン移動のための微多孔が閉じるので、正極と負極との間に流れる電流の遮断が行われる。

【0004】

電池の安全性を高めるために、異常状態で熱が発生した場合には、できる限り早期に電流の遮断を行うのが望ましい。そのためには、セパレータのシャットダウン温度をできる限り低い温度に設定するのが望ましい。尚、本明細書において、セパレータのシャットダウン温度とは、セパレータに形成されたイオン移動のための微多孔が閉じ、正極と負極の通電が完全に遮断された時点の温度を指すものである。そこで、セパレータのシャットダウン温度を低い温度に設定するには、ポリプロピレンよりも融点の低いポリエチレンの混合比率を大きくした混合材料を用いてセパレータを形成する。

【0005】

しかしながら、ポリエチレンはポリプロピレンに比べて、熱に対する寸法安定性が低く、また、破膜温度が低いという問題がある。その結果、電池の温度が上昇した場合に大きな熱収縮を生じて電池内部に隙間が発生し、その隙間を介して正極と負極との短絡が発生したり、セパレータのシャットダウン機能が作動した直後にセパレータが破膜して正極と負極との短絡が発生したりする。この結果、電池の安全性が低下するという不都合がある。尚、本明細書において、破膜温度とは、熱によってセパレータが収縮し破断して、正極と負極のショートが発生す

る温度のことである。

【0006】

そこで、上記のような不都合を改善するために、例えば、特許文献1に示す如く、セパレータの収縮によって露出した正負極の接触による短絡を防止する目的で、セパレータと融着性のある絶縁板を電池内部に備える非水電解質電池が提案されている。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-74443号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1に記載の非水電解質電池では、セパレータの両端を絶縁板に融着しているため、セパレータの破膜を防止することができず、電池が短絡するという不都合生じることがある。

【0009】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が上昇する場合において、安全性を向上させることが可能な非水電解質電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、正極、負極、非水電解質及びセパレータとを備える非水電解質電池において、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、前記セパレータのシャットダウン温度が162℃以下であり、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上である（ただし、破膜温度>シャットダウン温度）ことを特徴とする。

【0011】

本発明における非水電解質電池では、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上であるセパレータを用いるようにしたので、例えば、過充電時においてセパレータのシャットダウンが機能した後に急激な

温度上昇が起こったとしても、セパレータ破膜に起因する、正極負極短絡の発生を防止することが可能である。また、本発明電池が、特に、正極、負極及びセパレータが巻回され、渦巻電極体を備えた非水電解質電池である場合には、巻回により引っ張られた状態にあるセパレータが破膜するのを防止することが可能である。

【0012】

ここで、本発明における破膜温度とは、熱によってセパレータが収縮し破断して、正極と負極のショートが発生する温度のことである。

【0013】

また、本発明における非水電解質電池では、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上であるようにしたが、温度差は大きいほど好ましい。

【0014】

尚、本発明における非水電解質電池では、上記のように、セパレータのシャットダウン温度が162℃以下であるようにしたので、正極の発熱による電池内部の異常な温度上昇が生じる前に、シャットダウンが機能する。

【0015】

尚、通常での電池の使用を確保するため、シャットダウン温度は、使用環境温度を考慮すると、100℃以上であることが好ましい。

【0016】

また、本発明における非水電解質電池では、正極活物質がマンガン酸リチウムを含むものであり、例えば過充電時において、負極表面へリチウムが析出するのを抑制することができる。これは、マンガン酸リチウムは通常の充電で結晶内のリチウムを放出する為、過充電時において正極から引き抜かれるリチウムが殆どないためである。この結果、過充電時において、析出リチウムが電解液と反応して発熱するのを防止し、電池内部の急激な温度上昇によってセパレータが破膜するのを防止することが可能である。

【0017】

さらに、本発明における非水電解質電池では、正極活物質がマンガン酸リチウ

ムを含んでいるので、正極の充電状態（高い酸化状態）における熱的安定性を向上させることができる。これは、電池の充電によりリチウムを引き抜かれたマンガン酸リチウムが4価の安定な化合物を形成することに起因する。このため、例えば過充電時における、正極自身の発熱や正極と電解液との反応が原因となる、電池内部の急激な温度上昇を防止し、この結果、セパレータの破膜を防止することが可能である。

【0018】

本発明の非水電解質電池は、正極活物質にマンガン酸リチウムを含むことにより、負極表面の析出リチウムが析出するのを抑え、かつ、高い酸化状態にある正極の熱的安定性を保つことにより、電池の急激な温度上昇を防止している。この結果、電池の安全性を向上させることが可能である。

【0019】

また、本発明の非水電解質電池は、正極活物質が、マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの混合物、または、マンガン酸リチウムとリチウム－ニッケル複合酸化物との混合物からなることが好ましい。コバルト酸リチウム及びリチウム－ニッケル複合酸化物は、マンガン酸リチウムと比較してリチウムを吸蔵・放出することができる容量が大きい。しかし、コバルト酸リチウム及びリチウム－ニッケル複合酸化物は、マンガン酸リチウムと比較して、過充電時等における負極表面へのリチウムの析出が多く、また、熱的安定性も低い。このため、正極活物質中にコバルト酸リチウムが含まれる場合、電池内部で急激な温度上昇が生じやすくなり、従って、セパレータの破膜が起きやすくなるので、その含有量を制限する必要がある。

【0020】

本発明においては、正極活物質中にマンガン酸リチウムが含まれており、正極活物質中にコバルト酸リチウムまたはリチウム－ニッケル複合酸化物が含まれている場合でも、電池内部で急激な温度上昇を抑制することが可能である。

【0021】

また、本発明の非水電解質電池においては、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムまたはリチウム－ニッケル複合酸化物の割合が10～90重量%である場合

に、シャットダウン温度が162℃以下であり、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上であるセパレータを使用すると、15℃/min昇温時における破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃未満のセパレータを使用した場合と比較して、飛躍的に電池の安全性を向上させることが可能である。

【0 0 2 2】

そして、本発明の非水電解質電池では、セパレータが架橋構造をもつことが好ましい。架橋構造を持つセパレータは、膜強度が大きく、例えば過充電時においてセパレータのシャットダウンが機能した後に急激な温度上昇が起こった場合でも、セパレータが破膜して電池がショートするのを防止することが可能である。セパレータの架橋方法としては、電子線架橋及び化学架橋が挙げられる。

【0 0 2 3】

また、本発明の非水電解質電池は、1500mAh以上の容量を有することが好ましい。1500mAh以上の高容量の電池では、これよりも容量の小さな電池と比較して一般的に放熱性が低下するため、電池の内部温度が上昇しやすくなる。したがって、本発明の如く1500mAh以上の容量をもつ電池を構成しても、正極活物質としてマンガン酸リチウムを用いることで内部の急激な温度上昇を抑制し、また、シャットダウン温度が162℃以下であり、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上であるセパレータを用いることにより、セパレータの破膜を防止することが可能である。従って、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が上昇する場合において、電池の安全性をより向上させることが可能である。

【0 0 2 4】

尚、以下の実験では、電池に保護回路を接続しない素電池について検討しているが、非水電解質電池が市場に出回る際には、保護回路や安全弁等、電池の安全機構に関わる条件を備えた電池が出荷される。

【0 0 2 5】

【発明の効果】

本発明によれば、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、シャ

ットダウン温度が162℃以下であり、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上であるセパレータを用いることにより、電池内部の急激な温度上昇を抑制し、かつ、セパレータの破膜を回避することで、電池の安全性を向上させることが可能である。

【0026】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。尚、以下の実験では、試験電池に保護回路を接続しないで過充電試験を行なっている。また、保護回路を接続しない試験電池においては、セパレータのシャットダウン機能以外の、電池の高安全性化に関わるものは除去して検討を行なった。具体的には、電解液の添加剤、正極の添加剤、負極の添加剤、安全弁は、以下の実験では使用していない。

【0027】

(予備実験)

この予備実験では、2℃/min及び15℃/minでの昇温時における、各セパレータの破膜温度及びシャットダウン温度を測定した。

【0028】

[セパレータの破膜温度及びシャットダウン温度の測定]

LiBF₄ を1.0 mol/lの割合で、 γ -ブチロラクトンに溶解させ、これに界面活性剤としてのF-142P ($\sigma=3.33\text{mS/cm}$) を1重量%添加して電解液(非水電解質)を調製した。この電解液を、セパレータA、B(セパレータYを電子線架橋したもの)、X、Y、Zに1/3気圧で5分間減圧含浸し、これを4回繰り返してセパレータA及びXに電解液を含浸させた。次に、図1に示すとおり、中心部に直径17.8mmの穴が空いた耐熱イミドテープ4(厚み80 μm)で銅箔2(厚み16.5 μm)をガラス板1に貼り付け、調製した電解液を付着させた。

【0029】

そして、図2に示すように、気泡の混入を防ぎながら、銅箔を貼付したガラス板で各セパレータ3を挟み、これをクリップで固定して測定用セルを作製した。耐熱イミドテープは、電極エッジ部のバリによるセパレータの短絡を防止するために使用した。

【0030】

次に、上記で作製した測定用セルを、加熱槽内で15℃/min及び2℃/minの昇温速度で加熱しながら、Hioki製HIOKI3522 LCRハイテスターを用いて、測定周波数10kHzでインピーダンスを測定した。15℃/minで昇温した際の結果を図3に示す。

【0031】

図3において、セパレータの抵抗値 (Z/Ω) が変化した点をセパレータのシャットダウンが機能した点とみなすことができ、また、抵抗値が急激に低下した点を破膜した点とみなすことができる。このようにして求めた各昇温時における、各セパレータのシャットダウン温度及び破膜温度を表1に示す。

【0032】

【表1】

セパレータ	昇温速度 2℃/min			昇温速度 15℃/min		
	シャット ダウン温 度 /℃	破膜温度 /℃	温度差 /℃	シャット ダウン温 度 /℃	破膜温度 /℃	温度差
A	147	174	27	154	174	20
B	136	> 175	> 30	145	175	> 30
X	129	152	23	142	154	12
Y	137	145	8	146	150	4
Z	138	155	17	150	153	3

【0033】

この表1より、15℃/minで昇温時、セパレータA、Bは破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上であり、セパレータX、Y、Zは12℃以下であると言える。

【0034】

(実験1)

実験1では、正極活物質としてのコバルト酸リチウムを用い、正極活物質の熱的安定性について検討した。

【0035】

Li 金属を参照極として、4. 3V及び4. 5Vまで充電したLiCoO₂をジエチルカーボネートで洗浄後、30分間真空乾燥を行った。この正極合剤3mgとエチレンカーボネート2mgとを混合し、アルミシールに封口して、5℃/minの昇温速度でDSC装置を用いて正極の発熱開始温度を測定した。

【0036】

この結果、4. 3Vまで充電したLiCoO₂は202℃、4. 5Vまで充電したLiCoO₂は162℃より発熱が開始することがわかった。

【0037】

ここで測定したコバルト酸リチウムは、マンガン酸リチウムと比較して、熱的安全性が低い。従って、コバルト酸リチウムとマンガン酸リチウムの混合物、または、リチウム－ニッケル複合酸化物とマンガン酸リチウムの混合物からなる正極活物質を4. 5Vまで充電して上記のような測定を行なった場合は、正極の発熱温度は162℃よりも大きくなると考えられる。

【0038】

したがって、本発明で使用するセパレータは、充電正極の熱的安定性を確保できる162℃以下でシャットダウンが機能するものでなくてはならない。15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上であっても、シャットダウン温度が162℃よりも大きいセパレータを使用した場合は、シャットダウンが機能するよりも前に、正極の発熱による電池内部の異常な電池上昇が生じる可能性がある。

【0039】

(実験2)

実験2では、15℃/min昇温時における破膜温度とシャットダウン温度との差が異なるセパレータを用い、電池の過充電レベルとの相関について検討した。

【0040】

[正極の作製]

コバルト酸リチウム (LiCoO₂) とマンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) とを、コバルト酸リチウムが80重量%となるように混合して正極活物質を準備した。この正極活物質と、炭素導電剤 (人造黒鉛SP300) と、グラファイト (

アセチレンブラック) とを、9 2 : 3 : 2 の重量比で混合することにより正極合剤粉末を調整した。この正極合剤粉末 200 g を混合装置 (ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置 (AM-1 5 F)) 内に充填した後、混合装置を回転数 15 00rpm で 10 分間作動させて、圧縮、衝撃、せん断作用による混合を行い混合正極活物質を得た。次に、各混合正極活物質に、フッ素系樹脂結着剤 (P V D F (ポリフッ化ビニリデン)) を混合正極活物質とフッ素系樹脂結着剤との重量比が 97 : 3 となるように添加した後、これを NMP 溶剤 (N-メチル-2-ピロリドン) 中で混練することによって、各正極合剤スラリーを得た。これらの正極合剤スラリーをアルミ箔の両面に塗布して乾燥させた後、圧延してそれぞれ板状の正極を作製した。

【0 0 4 1】

[負極の作製]

負極活物質としての炭素材 (黒鉛) と結着剤としての S B R (スチレンブタジエンゴム) とを 98 : 2 の重量比で混合した混合物を、銅箔の両面に塗布して乾燥させた後、圧延して板状の負極を作製した。

【0 0 4 2】

[電解液の調整]

溶質としての LiPF_6 を 1. 0 mol/l の割合で、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 3 : 7 の容積比で混合した混合溶媒に溶解させることにより電解液を調整した。

【0 0 4 3】

[非水電解質電池の作製]

図 4 は、実験 2 で使用した非水電解質電池の構成を示した斜視図である。上記で得た正極、負極、電解液および各セパレータを用いて、正極 1 1 と負極 1 2 のそれぞれにリードで端子を取り付けるとともに、正極と負極との間にセパレータ 3 を設置した。そして、正極上にさらにセパレータを設置した後、渦巻状に巻き取った。この渦巻状に巻き取ったものをアルミニウムラミネート製の電池外装体に入れた後、電解液を注入し、電池外装体を封止して、表 2 に示すとおり、薄型の非水電解質電池 a 8、b 8、x 8、y 8、z 8 (容量 700mAh) を作製した。

【0 0 4 4】

[過充電試験]

作製した各電池を所定の放電電流（定電流）で2.75Vまで放電した。その後、各電池を、所定の充電電流（定電流）で12Vに到達すると定電圧充電になる回路を用いて充電することにより過充電させ、最初に電流が遮断された時点から3時間後まで継続して行った。そして、ショートが発生の有無を確認した。過充電電流は、1C（650mA）～5C（3250mA）で検討した。そして、各電池において、ショートに至らない最大の電流値を過充電レベルとして、その結果を表2に示した。尚、試験用電池には、保護端子及び保護素子を取り付けない状態で過充電試験を行なった。また、セパレータBは、セパレータYを電子線架橋処理したものである。

【0 0 4 5】

【表2】

	セパレータ A	セパレータ B	セパレータ X	セパレータ Y	セパレータ Z
15℃/min 昇温時におけるシャットダウン温度/℃	154	145	142	146	150
15℃/min 昇温時における破膜温度/℃	174	>175	154	150	153
15℃/min 昇温時における破膜温度－シャットダウン温度の差/℃	20	>30	12	4	3
過充電レベル	4.6C (電池 a8)	4.8C (電池 b8)	1.8C (電池 x8)	1.7C (電池 y8)	1.7C (電池 z8)

【0 0 4 6】

表2から明らかなように、電池 a 8、b 8は、電池 x 8、y 8、z 8と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。

【0 0 4 7】

ところで、前述の表1に示すとおり、セパレータ Xの2℃/min昇温時におけ

る破膜温度とシャットダウン温度の温度差は 20°C 以上 (23°C) である。しかし、過充電試験時においては、電池内部の昇温速度は $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上になると考えられる。また、シャットダウンが機能した直後に電池内部の発熱反応が完全に収まるわけではない。したがって、昇温速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時における温度差が 20°C 以下 (12°C) であるセパレータ X を用いた電池 x 8 は、シャットダウンが機能している間や直後の電池内部の発熱反応によって、容易にセパレータの破膜温度に達するものと考えられる。この結果、セパレータが破膜して電池がショートするものと考えられる。

【0048】

一方、セパレータ A を用いた電池 a 8 は、セパレータのシャットダウンが機能した後、電池内部の発熱反応が起こるが、シャットダウン温度と破膜温度との差が 20°C 以上あるので、セパレータの破膜を防止することが可能であると考えられる。

【0049】

したがって、セパレータの $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温時における破膜温度とシャットダウン温度との差が 20°C 以上であれば、過充電時においてセパレータのシャットダウンが機能した後に急激な温度上昇が起こった場合でも、セパレータが破膜して電池がショートするのを防止できることがわかる。特に、正極、負極及びセパレータが扁平の巻回電極体として堅固に保持されている非水電解質電池の場合には、巻回により引っ張られた状態にあるセパレータであっても、破膜するのを防止する効果が大きくなるものと考えられる。

【0050】

また、セパレータ B を用いた電池 b 8 の過充電レベルが、4.8C と最も大きかった。これは、セパレータ B はセパレータ Y を架橋処理することで分子間の結束力が強まったためと考えられる。これにより、シャットダウン温度を維持したままで、破膜温度のみを上昇させ、破膜温度とシャットダウン温度との差が 30°C 以上とすることができ、過充電レベルが向上したものと考えられる。

【0051】

以上の予備実験、前述の実験 1、実験 2 の結果から、正極、負極、非水電解質

及びセパレータとを備える非水電解質電池において、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、セパレータのシャットダウン温度が162℃以下であり、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差を20℃以上とすることが必要である。

【0052】

(実験3)

実験3では、セパレータA、Xを用い、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムの割合を変化させて、過充電レベルとの相関について検討した。

【0053】

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) とマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) とを、コバルト酸リチウムの割合が0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100重量%となるように混合して、11種の異なる混合比の正極活物質を準備し、セパレータA及びセパレータXを用いて、表3に示すとおり電池a0～a10及びx0～x10を作製したこと以外は、実験2と同様にして過充電試験を行なった。15℃/min昇温時における破膜温度とシャットダウン温度との差と過充電レベルとの相関を図5及び表3に示す。図5は、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量%と過充電レベルとの相関を示す図である。

【0054】

【表 3】

正極活物質中の コバルト酸リチウムの混合比率 (重量%)	過充電レベル	
	セパレータ A	セパレータ X
0	5.0C (電池 a 0)	5.0C (電池 x 0)
10	5.0C (電池 a 1)	5.0C (電池 x 1)
20	5.0C (電池 a 2)	5.0C (電池 x 2)
30	5.0C (電池 a 3)	5.0C (電池 x 3)
40	5.0C (電池 a 4)	5.0C (電池 x 4)
50	5.0C (電池 a 5)	5.0C (電池 x 5)
60	5.0C (電池 a 6)	3.9C (電池 x 6)
70	5.0C (電池 a 7)	3.0C (電池 x 7)
80	4.6C (電池 a 8)	1.8C (電池 x 8)
90	3.4C (電池 a 9)	1.6C (電池 x 9)
100	1.5C (電池 a 10)	1.5C (電池 x 10)

【0055】

図5及び表3から明らかなように、正極活物質中にコバルト酸リチウムを80重量%混合した正極活物質を使用した場合、電池 a 8 (過充電レベル4.6C) は、電池 x 8 (過充電レベル1.8C) と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。

【0056】

過充電レベル向上理由の理解のために、図6に電池 a 8、図7に電池 x 8について、電流値2Cで試験を行なった際の過充電特性図を示す。

【0057】

電池 a 8では、正極活物質中にマンガン酸リチウムを含むことにより、負極表面へのリチウム析出が抑制され、かつ、高い酸化状態にある正極の熱的安定性を保つことで電池の急激な温度上昇を防止している。さらに、セパレータ A を使用することにより、シャットダウン機能が作用している間セパレータ A の破膜が防止できたものと考えられる。特に、電池 a 8は、正極、負極及びセパレータが扁平の巻回電極体として堅固に保持されている構造であるので、巻回により引っ張

られた状態にあるセパレータが破膜するという現象が抑制されている。

【 0 0 5 8 】

一方、電池 x 8 では、正極活物質中のマンガン酸リチウムの存在による効果で、急激な温度上昇を防止したものの、セパレータ X のシャットダウン機能が作用している間セパレータ X が破膜し、正極と負極の短絡が発生したものと考えられる。

【 0 0 5 9 】

また、正極活物質中のコバルト酸リチウムの混合比率に着目してみると、60～90重量%の範囲でコバルト酸リチウムを混合した正極活物質を使用した場合においても、セパレータ A を使用した電池 a 6 ～ a 9 は、同じ混合比の正極活物質を使用しセパレータ X を用いた電池 x 6 ～ x 9 と比較して、それぞれ過充電レベルが向上していることがわかる。

【 0 0 6 0 】

尚、正極活物質がコバルト酸リチウムのみからなる電池 a 10 及び x 10 では、共に過充電レベルが 1. 5 C であり、セパレータ A を用いることによる過充電レベルの向上は見られなかった。

【 0 0 6 1 】

これは、電池 a 10 及び x 10 には、正極活物質としてマンガン酸リチウムが含まれていないため、負極表面よりリチウムが析出しやすく、かつ、高い酸化状態にある正極が熱的に不安定になり易いために、電池の急激な温度上昇が防止できず、セパレータが破膜して電池がショートしたと考えられる。

【 0 0 6 2 】

しかしながら、図 5 から明らかなように、正極活物質としてマンガン酸リチウムを含む場合は、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムの割合が 90 重量%以上であっても、セパレータ A を用いれば、セパレータ X を用いた場合と比較して、電池の過充電レベルは向上することがわかる。

【 0 0 6 3 】

尚、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムの割合が 0 ～ 50 重量%の範囲で混合した正極活物質を使用した場合は、電池 a 0 ～ a 5 及び電池 x 0 ～ x 5 の過

充電レベルは共に 5C 以上であり、有意差は確認されなかった。したがって、実験 3 では、マンガン酸リチウムを含有する正極活物質を用いた電池において、正極活物質中にコバルト酸リチウムを 50～100 重量% 未満の範囲で混合した場合に、セパレータ A の有効性が観察された。

【0064】

(実験 4)

実験 4 では、実験 3 において過充電レベルの有意差が確認されなかった、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムを 0～50 重量% 混合した正極活物質を使用し、1500mAh の非水電解質電池を作製した。そして、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムの割合と過充電レベルとの相関について検討した。

【0065】

[電池の作製]

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) とマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) とを、コバルト酸リチウムの割合を 0、10、20、30、40、50 重量% で混合した正極活物質を使用し、セパレータ A 及びセパレータ X を用いて、表 4 に示すとおり非水電解質電池 A 0～A 5 及び X 0～X 5 (容量 1500mAh) を作製したこと以外は、実験 2 と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0066】

[過充電試験]

過充電電流を、1C (1450mA) ～ 5C (7250mA) で検討したこと以外は実験 2 と同様にしてショートが発生の有無を確認した。そして、各電池において、ショートに至らない最大の電流値を過充電レベルとして、その結果を図 8 及び表 4 に示した。図 8 は、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量% と過充電レベルとの相関を示す図である。尚、試験用電池には、保護端子及び保護素子を取り付けない状態で過充電試験を行なった。

【0067】

【表 4】

正極活物質中の コバルト酸リチウムの混合比率 (重量%)	過充電レベル	
	セパレータ A	セパレータ X
0	5.0C (電池 A 0)	5.0C (電池 X 0)
10	5.0C (電池 A 1)	4.5C (電池 X 1)
20	5.0C (電池 A 2)	4.3C (電池 X 2)
30	5.0C (電池 A 3)	3.4C (電池 X 3)
40	4.7C (電池 A 4)	3.0C (電池 X 4)
50	4.3C (電池 A 5)	2.6C (電池 X 5)

【0068】

図 8 及び表 4 から明らかなように、正極活物質中にコバルト酸リチウムを20重量%混合した正極活物質を使用した場合、電池 A 2 (過充電レベル 5C) は、電池 X 2 (過充電レベル 4.3C) と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。また、正極活物質中にコバルト酸リチウムを10~50重量%混合した正極活物質を使用した場合においても、セパレータ A を使用した電池 A 1 ~ A 5 は、同じ混合比の正極活物質を使用しセパレータ X を用いた電池 X 1 ~ X 5 と比較して、それぞれ過充電レベルが向上していることがわかる。

【0069】

ところで、1500mAh の高容量の電池を過充電した場合には、過充電時における電池の発熱と電池外への放熱のバランスが崩れ、容量の小さな電池と比較して放熱性が低下する。実験 4 では、1500mAh の高容量の電池を用いており、上記のように、高容量の電池では電池の内部温度が上昇しやすくなるので、15℃/min 昇温時における破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃であるセパレータ A を用いることによる、電池のショート防止効果がより発揮されるものと考えられる。

【0070】

尚、正極活物質がマンガン酸リチウムのみからなる非水電解質電池 A 0 及び X 0 の過充電レベルは、共に 5C 以上であった。しかし、さらに高容量の電池を製作した場合や、電流値を 5C よりも大きくして過充電試験を行なった場合には、

15℃/min昇温時における破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃であるセパレータAを用いると、15℃/min昇温時における破膜温度とシャットダウン温度との差が12℃であるセパレータXを用いた場合と比較して、電池の過充電レベルは向上することが図8から予想される。

【0071】

この結果、実験4では、マンガン酸リチウムを含有する正極活物質を用いた電池において、正極活物質中にコバルト酸リチウムを0～50重量%の範囲で混合した場合に、セパレータAの有効性が観察された。

【0072】

また、実験3、4の結果より、正極活物質中のコバルト酸リチウムの割合が10～90重量%である時に、セパレータAを用いると、過充電レベルの向上の効果が特に大きいことがわかった。

【0073】

(実験5)

実験5では、正極活物質としてのコバルト酸リチウムに換えて、ニッケルの一部をコバルトで置換した、リチウム-ニッケル複合酸化物を用い、過充電レベルについて検討した。

【0074】

正極活物質としてのコバルト酸リチウムに換えて、ニッケルの一部をコバルトで置換した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (リチウム-ニッケル複合酸化物)を用い、正極活物質中における $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の割合が80重量%である正極活物質を使用し、セパレータAまたはXを用いて各電池(a_N8、x_N8)を作製したこと以外は、実験1と同様にして過充電試験を行なった。結果を表5に示す。

【0075】

【表5】

正極活物質中の リチウム-ニッケル複合酸化物の混合 比率 (重量%)	過充電レベル	
	セパレータ A	セパレータ X
80	4. 1C (電池 a _N 8)	1. 7C (電池 x _N 8)

【0076】

表5から明らかなように、正極活物質として、コバルト酸リチウムに換えてリチウム－ニッケル複合酸化物を使用した場合でも、セパレータAを用いた電池 a_{N8} は、セパレータXを用いた電池 x_{N8} と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。

【0077】

これは、正極活物質として、コバルト酸リチウムに換えてリチウム－ニッケル複合酸化物を使用した場合でも、正極活物質にマンガン酸リチウム含むことにより、負極表面へのリチウム析出が抑制され、かつ、高い酸化状態にある正極の熱的安定性を保つことで電池の急激な温度上昇を防止している。さらに、セパレータAのシャットダウン機能が作用している間にセパレータAが破膜することがないためであると考えられる。一方、セパレータXを使用した電池 x_{N8} は、セパレータXのシャットダウン機能が作用している間にセパレータXの破膜が発生し、電池がショートしたものと考えられる。

【0078】

また、上記実験は、本発明に関する例示であって制限的なものではない。たとえば、実験2～実験4では、正極活物質として、無置換のコバルト酸リチウムを用いたが、これに限定されるものではなく、Zr、Ti、Sn、Mg、Al、Co、Mn、Nb、Ni等の異種元素を置換・添加したものの活物質に用いても構わない。また、実験5で用いたリチウム－ニッケル複合酸化物としては、Niの一部をCo、Mn、Al、Zr、Sn、Mg、Nb、Ti等で置換したニッケル酸リチウムや $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, $x>0$, $y>0$)等の層状化合物でを用いても構わない。

【0079】

また、実験2～実験5では、正極の作製時に、一旦、混合装置で混合することにより混合正極活物質を作製してから、さらにNMP溶剤中で混合して正極合剤スラリーを得たが、本発明はこれに限らず、混合装置で混合することなく、直接、NMP溶剤中で混合して正極合剤スラリーを得ても良い。

【0080】

また、実験1～実験4では、負極活物質として一般的な材料である炭素材（黒

鉛)を用いたが、本発明はこれに限らず、リチウムイオンを挿入および脱離することが可能であれば、他の材料を用いても良い。すなわち、グラファイト、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、および、それらの混合物を負極活物質として用いても同様の効果を得ることができる。

【0081】

また、実験2～実験5では、アルミニウムラミネートによって形成された電池外装体を用いた扁平渦巻電極体を備える非水電解質電池に本発明を適用したが、本発明はこれに限らず、鉄やアルミニウムによって形成された電池外装体を用いた角型や円筒状渦巻電極体を使用した円筒型などの他の形状の非水電解質電池についても本発明は適用可能である。また、電池のサイズについても特に制限はない。

【0082】

また、実験2～実験5では、電解液の溶質として LiPF_6 を用いたが、本発明はこれに限らず、電解質の溶質として、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ [ただし、 $1 < x < 6$ 、 $n = 1$ または 2]、および、これらを含むグループから選択された2種類以上の化合物を混合して得た混合物を用いても同様の効果を得ることができる。なお、これらの溶質の添加量としては、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2モル～1.5モルの添加量が望ましい。

【0083】

また、実験2～実験5では、電解液の溶媒として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を用いたが、本発明はこれに限らず、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、および、これらを含むグループから選択された2種類以上の化合物を混合した混合溶媒などを用いても同様の効果を得ることができる。なお、上記の化合物を2種類混合する場合の混合比率としては、特に限定されないが、電解液の正極および負極への浸透性や電池特性への影響を考慮すると、10:90～40:60の比率で混合することが望ましい。また、電池特性への影響を考慮すると、環状カーボネートと鎖状カーボネ

ートとを混合した混合溶媒を用いることが好ましい。

【0084】

また、実験2～実験5では、液系の電池を例にとって説明したが、本発明はこれに限らず、ゲル系のポリマー電池についても適用可能である。ゲル系のポリマー電池に適用する場合は、ポリマー材料として、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、これらを含むグループから選択された2種類以上の化合物を共重合させた共重合体、および、架橋した高分子などを用いることができる。そして、これらのポリマー材料とリチウム塩と電解質とを組み合わせることでゲル状に形成した固体電解質を用いて、ゲル系のポリマー電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明において破膜温度及びシャットダウン温度測定用セルに用いた、イミドデープでガラス板に銅箔を貼付した状態を示す模式図。

【図2】

本発明における破膜温度及びシャットダウン温度測定用セルの断面図。

【図3】

インピーダンス法による破膜温度及びシャットダウン温度の測定結果を示す図。

【図4】

本発明の実験に用いた非水電解質電池の構成を示した斜視図。

【図5】

700mAh級の電池における、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量%と過充電レベルとの相関を示す図。

【図6】

電池 a 8 の過充電特性を示す図。

【図7】

電池 x 8 の過充電特性を示す図。

【図8】

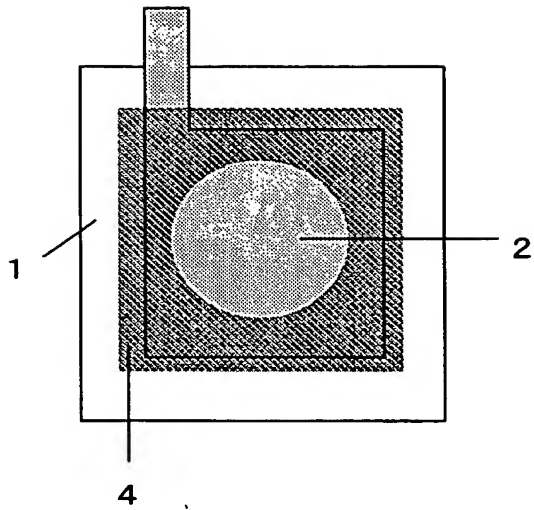
1500mAh級の電池における、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量%と過充電レベルとの相関を示す図。

【符号の説明】

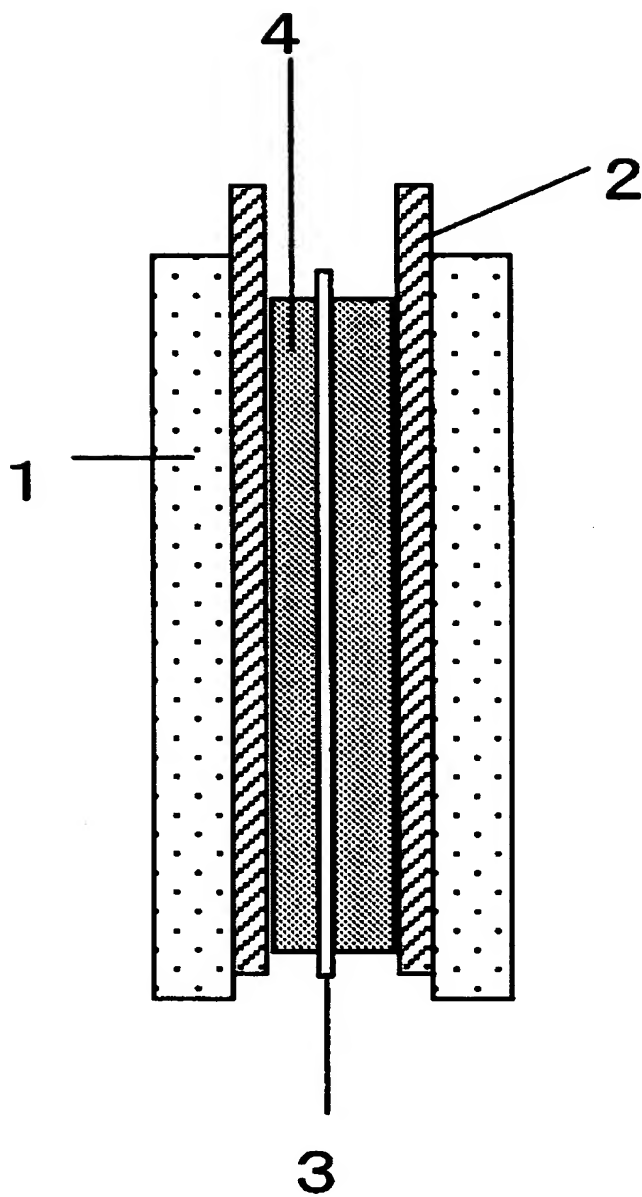
- 1 ガラス板
- 2 銅箔
- 3 セパレータ
- 4 イミドテープ
- 1 1 正極
- 1 1 a 端子
- 1 2 負極
- 1 2 a 端子

【書類名】 図面

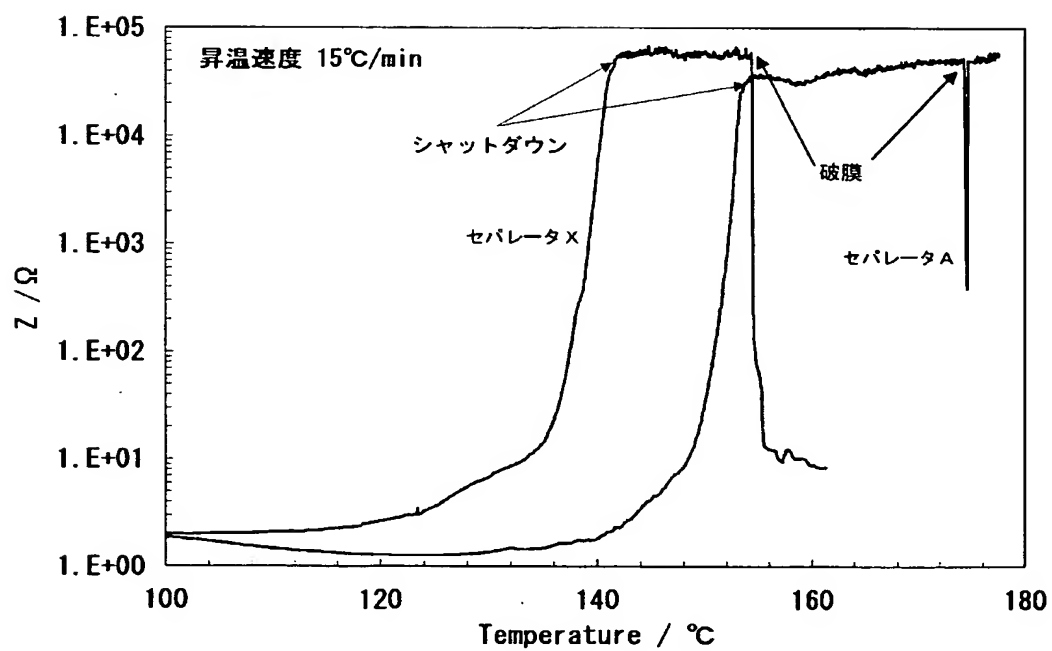
【図 1】



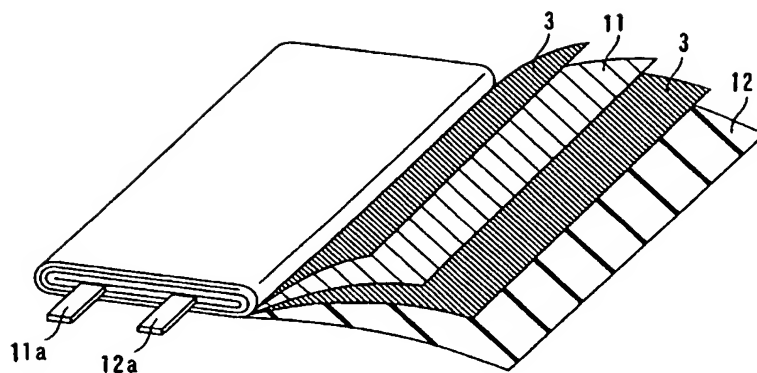
【図 2】



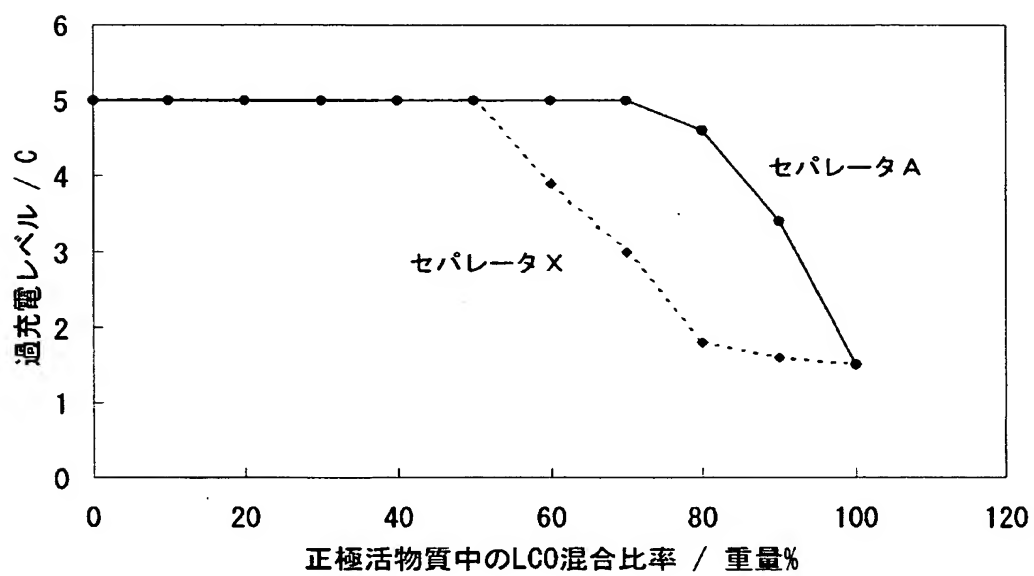
【図 3】



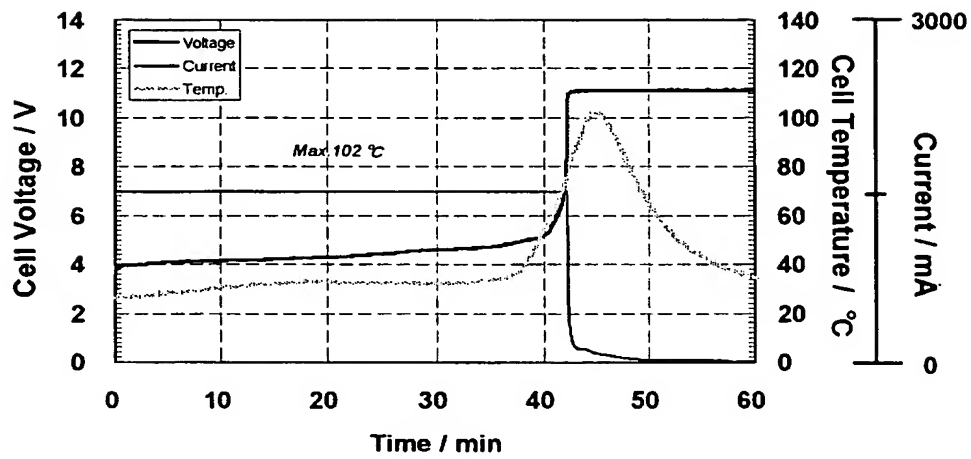
【図 4】



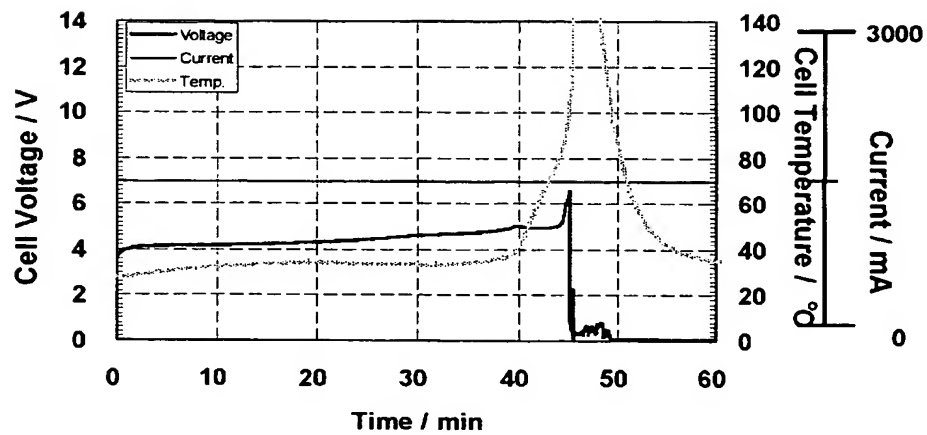
【図 5】



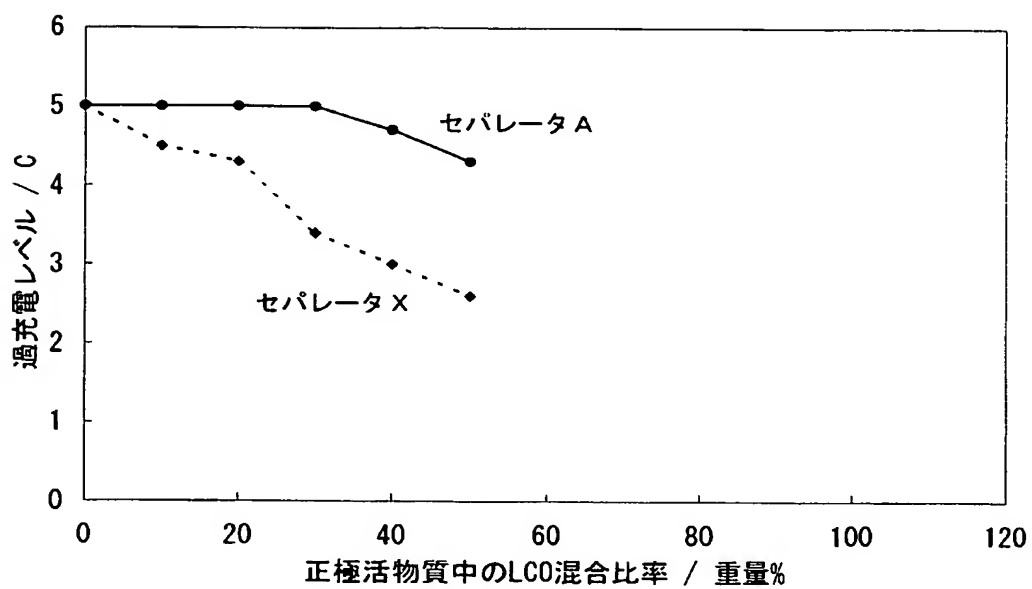
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の非水電解質電池においては、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が上昇する場合において、セパレータが破膜して電池内部に隙間が発生し、その隙間を介して正極と負極との短絡が発生し、この結果、電池の安全性が低下するという不都合があった。

【解決手段】

正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、セパレータのシャットダウン温度が162℃以下であり、15℃/min昇温時における、破膜温度とシャットダウン温度との差が20℃以上（ただし、破膜温度>シャットダウン温度）である非水電解質電池を提供する。

【選択図】 図5

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 3 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名 三洋電機株式会社